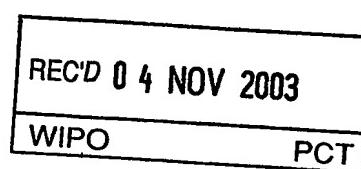




별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.



출 원 번 호 : 10-2002-0063640

Application Number

출 원 년 월 일 : 2002년 10월 17일

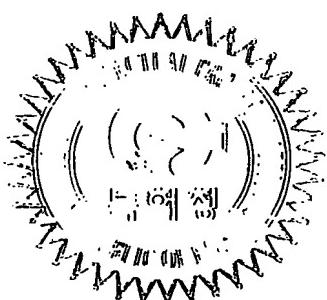
Date of Application OCT 17, 2002

출 원 인 : (주)넥센나노텍  
Applicant(s) NEXEN NANOTEC Co., Ltd

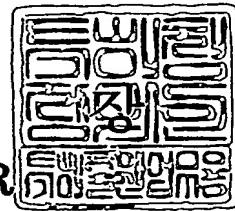
**PRIORITY DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003 년 10 월 17 일



특 허 청  
COMMISSIONER



BEST AVAILABLE COPY

## 【서지사항】

【서류명】 명세서 등 보정서  
 【수신처】 특허청장  
 【제출일자】 2003.07.31  
 【제출인】

【명칭】 (주)넥센나노텍  
 【출원인코드】 1-2002-034011-1  
 【사건과의 관계】 출원인  
 【사건의 표시】  
     【출원번호】 10-2002-0063640  
     【출원일자】 2002.10.17  
     【심사청구일자】 2002.10.17  
     【발명의 명칭】 섬유상 나노탄소 제조법

【제출원인】  
     【접수번호】 1-1-2002-5252897-15  
     【접수일자】 2002.10.17  
 【보정할 서류】 명세서등  
 【보정할 사항】  
     【보정대상항목】 별지와 같음  
     【보정방법】 별지와 같음

【취지】 특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같은 이 제출합니다. 제출인  
 (주)넥센나노텍 (인)

【수수료】  
     【보정료】 5,000 원  
     【추가심사청구료】 0 원  
     【기타 수수료】 0 원  
     【합계】 5,000 원  
 【첨부서류】 1. 보정내용을 증명하는 서류\_1통 2. 기타첨부서류[대리인에 의하여 절차를 밟는 경우 그 대리권을 증명 하는 서류]\_1통

**【보정대상항목】** 요약**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

본 발명은, 탄소원자 95% 이상으로 구성되어 있는 물질로서 탄소원자의  $sp^2$ 하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소원자의 육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서 엑스선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3370 나노미터 내지는 0.3700 나노미터를 지니며 탄소망면의 적층의 크기가 최소한 4층이상 즉 1.5 나노미터 ) 이상을 지니며, 에스펙트비 (Aspect ratio: 섬유길이/섬유경)가 20이상인 섬유상을 나타내며 섬유직경의 평균치가 5나노미터 이상50나노미터 (nm) 미만을 지니는 섬유상 나노탄소 및 그 제조법에 관한 것이다.

연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 탄소로서 섬유경이 5~50 나노미터의 섬유상 나노탄소를 제조하는 것은 현재까지 매우 난이한 것으로 알려져 있다. 본 발명자는 촉매의 직경이 생성되는 섬유상 탄소의 외경을 결정하는 중요한 인자임을 발견하고, 금속질화물 및 금속 산화물이 담체의 산소관능기와 강한 결합으로 배위하여 작은 입자로 분산되어 환원 후 존재하는 방법을 하기의 특수한 담체를 사용하여 촉매를 제조하고, 또한 초저온의 제조방법을 최적화함으로써 간단한 공정으로 고수율로 섬유직경이 50nm 이하의 섬유상 나노탄소를 제조하는데 성공하였다. 이하 본 발명의 섬유상 나노탄소의 제조법에 대하여 구체적으로 설명하고자 한다.

020020063640

출력 일자: 2003/10/25

【보정대상항목】 발명(고안)의 명칭

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유상 나노탄소 제조법 {PREPARATION METHOD FOR FIBROUS NANO-CARBON}

【보정대상항목】 식별번호 1

【보정방법】 정정

【보정내용】

도면1은 실시예1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해 주사형 전자 현미경 사진

【보정대상항목】 식별번호 2

【보정방법】 정정

【보정내용】

도면2은 실시예1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해투과 전자 현미경 사진

【보정대상항목】 식별번호 3

【보정방법】 정정

【보정내용】

도면3은 비교예1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해 주사형 전자현미경 사진

【보정대상항목】 식별번호 4

【보정방법】 정정

【보정내용】

도면4는 비교예1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해 투과형 전자현미경 사진

【보정대상항목】 식별번호 5

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명은 고분자 복합재료, 연료전지용 촉매의 담체, 유기단위반응의 촉매의 담체, 메탄 및 수소의 가스 저장재, 리튬 2차 전지의 전극재 및 도전재, 고용량전기 2 중층 캐파시터의 전극재 등으로 사용되어질 수 있는, 탄소원자 95% 이상으로 구성된 물질로서 탄소원자의  $sp^2$  하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서 엑스 선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3370 나노미터 내지는 0.3700나노미터를 지니며 탄소망면의 적층의 크기가 최소한 4층이상 (즉 1.5 나노미터 )을 지니며, 에스펙트비 (Aspect ratio: 섬유길이/섬유경)가 20이상인 섬유상을 나타내며, 섬유경의 평균이 5 나노미터 이상 50 나노미터(nm) 미만을 지니는 연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 나노탄소의 제조법에 관한 것이다.

【보정대상항목】 식별번호 7

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유상 나노탄소 (Filamentous nano-carbon), 탄소 나노파이버 (Carbon nanofiber or Graphite nanofiber) 탄소나노튜브 및 촉매를 이용한 제조법에 관하여는 다수의 특허와 논문에 공지되어 있다. 예를 들면 미국의 엑손엔드리서치회사는 일산화탄소 및 탄화수소류를 철산화물 또는 철 또는 니켈 등의 촉매를 사용하여 섭씨 540도 내지 800도의 온도에서 열분해 처리함으로써 생성된 섬유의 길이가 1 미크로미터 이상의 섬유상 탄소를 얻는 법을 발표하였다; (미국특허4,565,683). 또한 미국의 하이페리온 캐탈리틱 인터내셔널 회사(Hyperion Catalytic International Inc.)는 자사의 특허에서 (예를 들면 일본 公開特許公報62-5000943) 다층 탄소나노튜브 즉 튜블라 구조의 카본 나노파이버에 관하여 섬유축 방향으로 평행으로 배향하며 섬유의 내부에 튜브의 구조(튜브의 직경 5나노미터)를 지닌 탄소망면의 층면이 8 내지는 15층 정도로 이루어진 섬유경 10 내지는 15 나노미터를 지니는 탄소나노튜브를 발표한 바 있다. 또한 미국의 베이커 및 로드리게즈 등은 철, 니켈, 코발트 등의 촉매를 주로 사용하여 500도에서 700도 사이의 온도에서 탄화수소를 열분해하여 표면적이  $50 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$  의 탄소나노파이버 및 그 제조법을 공표한 바 있다. 독일의 봄 교수 및 일본의 무라야마 씨 그리고 미국의 로드리게즈 씨 등도 철, 코발트, 니켈의 천이금속 내지는 그 합금촉매를 사용하여 이를 열분해함으로써 섬유상의 나노탄소 및 탄소나노파이버의 제조에 관하여 발표한 바있다. (Boehm, Carbon, 11, 583 (1973),

H.Murayama,T.Maeda,Nature,245、791、Rodriguez, N.M. 1993. *J. Mater. Res.* 8: 3233) ).

【보정대상항목】 식별번호 8

【보정방법】 정정

【보정내용】

일본전기(NEC)의 이이지마 씨가 탄소나노튜브 및 그 제조법을 공표한 이래 S.Iijima, Nature, 354, 56 (1991), S. Iijima,) 탄소나노튜브를 필두로 한, 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버의 제조 및 응용이 전세계적인 봄을 일으키고 있다. 탄소나노튜브는 그 구조에서 탄소육각망면이 섬유축 방향에 평행으로 배열한 구조로서 내부에 0.4 나노미터 이상의 튜브형태의 공간을 지니고 있는 구조로 되어 있다. 탄소나노튜브는 탄소의 육각망면이 한장으로 되어 있는 단층탄소나노튜브와 다층으로 이루어져 있는 다층탄소나노튜브로 분류될 수 있으며, 단층 나노튜브는 섬유경이 0.7~5 나노미터 다층나노튜브는 섬유경이 2.5~50 나노미터 정도를 지니고 있는 것으로 알려져 있다.

【보정대상항목】 식별번호 9

【보정방법】 정정

【보정내용】

이런 탄소나노튜브에 비하여 섬유상 나노탄소 혹은 탄소나노파이버는 탄소의 육각망면이 섬유축에 대하여 직각으로 배열하여 있는 구조 (칼럼나구조 혹은 플레이트리트 구조) 및 섬유축에 대하여 일정한 경사를 지니고 있는 구조 (깃털구조 혹은 헤링본

구조, 출처: Rodriguez, N.M. 1993. *J. Mater. Res.* 8: 3233)를 지니고 있으며, 섬유의 내부에 나노튜브와 같은 튜브의 공간을 나타내지 않는 것을 특징으로 들 수 있다. 섬유상 나노탄소의 제조는 일반적으로 철, 니켈, 코발트 등의 VIB 족의 금속을 주축매로 사용하여 일산화탄소 및 탄화수소류를 촉매열분해 시켜 생성하는 것을 특징으로 하고 있다.

#### 【보정대상항목】 식별번호 10

#### 【보정방법】 정정

#### 【보정내용】

탄소나노튜브가 나노 혹은 수십 나노미터의 사이즈를 특징으로 하여 많은 신규의 응용, 예를 들면 투명성을 지닌 전도성 도료 (ITO 대체 도료) 및 복합재료 원료, 전자방출원, 나노소자, 수소저장재, 바이오 등의 응용을 기대하고 있는 것과는 달리, 현재까지 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버는 카본블랙의 대체재 이외에는 특별한 용도를 지니지 못하는 것으로 알려져 있다. 그런 가장 큰 이유로는 섬유상 나노탄소 즉 탄소나노파이버가 일반적으로 섬유경이 100 나노미터 이상을 지니며 실제로는 300 나노미터 이상을 지니는 것이 상당량 함유되어 있으므로 가시광선을 투과시키는 능력이 떨어져 1 중량 % 이하로 혼련하여도 투명성을 지니지 못하는데 큰 이유가 있었다. 일반적인 입자가 가시광선을 투과하기 위해서는 100나노미터 이하의 입자경, 보다 바람직하기는 80나노미터 이하의 입경 내지는 섬유경을 지니는 것이 중요하며, 특히 섬유직경이 평균적으로 80나노미터 이하로 분포하는 것이 필요하다. 또한 탄소 입자의 전기전도기구는 탄소물질의 접촉에 의한 전자전달기구 및 미세공간의 전자이동에 의한 전도기구가 있는 것으로 알려져 있다. 이 경우 섬유의 섬경이 수나노 혹은 수십나노미

터로 작을수록 동일 중량의 첨가에 의한 물질 상호 접촉 및 물질간의 공간이 미세해져 전자의 전달이 용이해지고 보다 전기전도성이 우수한 복합재를 제조하는 것이 가능하다.

**【보정대상항목】** 식별번호 11

**【보정방법】** 정정

**【보정내용】**

상기의 내용으로 보아, 섬유경이 50나노미터 이하의 섬유상 나노탄소 또는 탄소나노파이버는 기존의 섬유경이 100나노미터 이상의 탄소나노파이버와는 달리 투명성 도료로 사용가능한 특수한 기능을 지닌 물질로 구별하는 것이 가능하다. 또한 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버는 제조방법에 따라 탄소나노튜브의 수배 내지는 수십배의 수율로 제조하는 것이 가능하며, 담체 촉매를 사용하지 않을 경우, 담체를 별도로 제거할 필요도 없어 탄소나노튜브의 제조에 비해 수배 내지는 수십배 염가로 제조가 가능한 장점을 지니고 있다.

**【보정대상항목】** 식별번호 12

**【보정방법】** 정정

**【보정내용】**

수소저장의 경우도 미국의 베이커 및 로드리게즈 씨가 나노파이버를 이용하여 40 ~63 중량 %의 수소를 흡장한다는 경이적인 결과를 발표하였으나 (예를 들면 미국 특허6,159,538) 이후 다수의 실험학자들의 검정에 의해 재현성이 없음이 밝혀지고 있다. (예를 들면 미국 에너지성 보고서 ; Herringbone 구조의 카본나노파이버와 활성탄

을 이용한 고압수소흡장실험; DOE Report, IEA Task 12: Metal Hidride and carbon for Hydrogen Storage 2001, Project No. C-3-Leader: Richard Chahine (Canada), Assessment of Hydrogen Storage on Different Carbons). 그러나, 상기의 보고서 및 기타의 논문에서도 유사한 비표면적을 지닌 통상의 활성탄에 비해 10메가파스칼 이상의 고압에서 수소를 흡장할 경우, 탄소나노파이버가 활성탄에 비해 2배이상의 수소를 흡장할 수 있는 능력이 있는 것은 보고되고 있다 (예를 들면, R. Stroebel et al. J. Power Sources, 84, (1999), 221). 이런 탄소나노파이버의 고압에서의 수소의 흡장이 유는 아직 밝혀지지 않고 있다.

**【보정대상항목】** 식별번호 14

**【보정방법】** 정정

**【보정내용】**

도면 1 및 2에는 실시예 1에서 제조한 극미세 섬유상 나노탄소의 고분해능 주사형 전자현미경 및 투과형전자현미경의 사진을 나타내었다. 도면에서 나타난 바와 같이 제조한 극미세 탄소섬유는 대부분 30 나노미터의 섬경을 지니며 비교적 섬유 개별적으로 독립성을 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 원래 30 나노미터의 단위입자를 지니고 있는 카본블랙이 어느 정도 분리되어진 형태로 섬유상 탄소의 내부에 분포하고 있는 것도 확인할 수 있다. 투과형 전자현미경에 나타난 바와 같이 내부에 나노튜브와 같은 튜브의 공간을 지니고 있지 않으며, 섬유축에 대하여 탄소의 육각망면이 일정한 경사를 지니며 배열하고 있는 헤링본 구조 혹은 깃털구조를 지닌 구조임을 알 수 있다. 또한, 탄소육각망면의 면간거리가 0.3423 나노미터, 적층크기가 2.4나노미터의 발달

한 흑연구조를 지니면서도 262 m<sup>2</sup>/g의 비교적 넓은 비표면적을 지니고 있음을 알 수 있다.

【보정대상항목】 식별번호 18

【보정방법】 삭제

【보정대상항목】 식별번호 19

【보정방법】 정정

【보정내용】

이하 상기의 극세 섬유상 나노탄소의 제조방법을 기술한다.

【보정대상항목】 식별번호 20

【보정방법】 정정

【보정내용】

일반적으로 촉매활성이 있는 금속을 미세하게 담체위에 분산하는 방법으로는 금속화합물의 이온배위자와 담체의 산소 혹은 기타 혼테로원소의 배위자와의 강한 결합 혹은 이온교환성 등에 의해 형성되게 된다. 이런 성질을 나타내는 대표적인 예로서는 초산 및 질산철을 알루미나 담체에 분산시켜 활원하는 것을 예로 들 수 있다. 섬유상 나노탄소를 촉매를 사용하여 가스를 열분해 시켜 제조하는 방법은 수많은 예가 알려져 있으며, 일반적으로 사용되어지는 촉매금속 입자의 외경이 제조된 섬유의 섬유경을 결정하는 것으로 추측되어지고 있다. 그러나, 알루미나를 촉매의 담체로 사용하여 섬유상 나노탄소를 제조할 경우, 일반적으로 입경이 100 미크로미터 이상의 알루미나 담체

를 섬유상 탄소로부터 제거하여야 일반적인 용용에 사용되어질 수 있다. 알루미나의 제거는 초강산에서 장시간 처리하거나, 2800도 이상의 열처리에 의해 제거되어지므로 실제 공정에서 알루미나를 완전히 제거하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 본 발명자들은, 섬유상 탄소와 유사한 구조를 가진 카본블랙을 담체로 사용하여 고수율로 섬유상 나노탄소를 제조할 경우, 카본블랙의 제거없이도 섬유상 나노탄소의 물성을 응용할 수 있으리라는 확신을 가지고 여러종류의 카본블랙을 금속촉매를 분산하는 담체로 사용하여 섬유상 나노탄소의 제조법을 연구하였다. 일반적으로는, 카본블랙의 단위 입자가 20나노미터 정도로 작고 단위입자가 목걸이형(Lace type)의 구조(Structure)를 지니며 산소의 함량이 5% 미만, 결정성이 비교적 높은 전도성 카본블랙 (예를 들면, 블랙펄 2000, 블랙펄 3500, 케첸 1500, 등)의 카본블랙이 금속입자의 분산에 적합할 것으로 판단하여 실험을 거듭하였으나, 원하는 섬유경이 50나노미터 이하의 섬유상 나노탄소를 제조하는데 실패하였다.

**【보정대상항목】** 식별번호 22

**【보정방법】** 정정

**【보정내용】**

극세 섬유상 나노탄소 제조용의 촉매는 700도 이하에서 에칠렌, 프로필렌, 아세틸렌 등에 강한 활성을 나타내는 니켈을 주촉매로 사용하며, 반대로 상기의 온도 조건에서 상기의 가스에 활성을 거의 지니지 않는 철 및 몰리브덴을 합금상에서 니켈입자의 분산용 금속으로 합금하여 제조한다. 니켈과 철을 사용하여 촉매를 제조할 경우, 먼저 니켈과 철이 고용체 및 고용체에 가까운 합금을 유지할 수 있도록 질산니켈, 아세트니켈 등과 질산철, 아세트철 등의 수용액을 일정량씩 제조하여 일정비율의 수용액

을 상온에서 교반하여 혼합한 후, 특정의 결정화도가 낮고 산소의 함량이 10%이상의 카본블랙을 일정량 첨가하여 니켈 및 철의 화합물이 일정량 미세하게 분산된 카본블랙의 담체를 제조한다. 이 때, 카본블랙의 첨가량은 니켈 및 철의 화합물이 니켈과 철의 금속만으로 계산할 경우에 니켈 및 철의 합금 또는 니켈의 단일 금속이 0.1~60 중량%, 보다 바람직하기는 1 중량%에서 30 중량%가 바람직하다. 금속이 0.1% 미만일 경우에는 제조수율이 경제적이지 못하며 금속의 담지 함량이 60% 이상인 경우에는 금속이 담체 위에 완전히 분산되지 못한다. 제조한 금속 화합물이 담지된 카본블랙은 섭씨 50도 이상의 온도에서 진공 또는 상압으로 수분을 점차적으로 제거하여 금속 질화물 또는 초산 금속이 분산되어진 카본블랙을 제조한다. 제조한 철 및 니켈의 질화물 또는 초화물이 분산되어진 카본블랙은, 금속 산화물을 금속으로 환원함과 동시에 보다 극세 활성금속 나노입자를 카본블랙위에 분산하기 위해 수소가 5체적%에서 40체적% 보다 바람직하기는 8체적%에서 25체적%가 함유된 질소, 알곤, 헬륨 등의 가스의 혼합물을 사용하여 섭씨 400도에서 섭씨 520도 보다 바람직하기는 섭씨 450도에서 섭씨 500도의 범위에서 1시간에서 48시간 보다 바람직하기는 1시간 30분에서 24시간 1회에서 3회 보다 바람직하기는 1회에서 2회 환원하여 니켈과 철의 합금이 미세분산되어진 카본블랙의 섬유상 나노탄소 제조용 측매를 제조한다.

【보정대상항목】 식별번호 23

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 카본블랙 담지 측매를 일정량 알루미나 혹은 석영제의 보트 혹은 플레이트 상에 고르게 분산 장착시킨 후, 에칠판렌, 아세칠판렌, 프로판 등의 탄소수가 2개에서

5개 보다 바람직하기는 탄소수가 2개에서 4개 함유된 포화 또는 불포화탄화수소와 수소의 혼합가스를 촉매 1밀리 그램 당 0.5~30 sccm (분당 도입되는 cc량) 보다 바람직하기는 1~10 sccm을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 극세 섬유상 나노탄소를 제조한다. 이 때 혼합가스에서 수소의 분압은 0 ~80 체적 %가 바람직하며, 열처리 온도는 섭씨 300도에서 499도, 보다 바람직하기는 섭씨 350도에서 섭씨 490도가 바람직하다.

**【보정대상항목】** 식별번호 24

**【보정방법】** 정정

**【보정내용】**

카본블랙의 담체위에 분산 담지되어진 철/니켈의 질화물 또는 초화물은 수소환원과정에서 2차적으로 미립화되는 세그리게이션 현상을 겪게 되며 이런 현상에 의해 환원되어진 금속입자는 극도로 미립화된 입자로 카본블랙위에 존재하게 된다. 그러나, 환원 온도 및 합성시의 반응온도가 520이상인 경우는 세그레게이션 되어 미립화 되어 진 활성금속 입자가 다시 소결되어 입자가 커지므로 생성되는 섬유상 나노 탄소의 섬유경이 80 나노미터 이상으로 된다. 그러므로 본 발명에서는 (1) 활성금속 입자를 금속의 미분산에 적합한 카본블랙에 적절히 분산 담지한 후 (2) 환원 및 합성과정에서 2차적으로 세그레게이션 되어 미립화된 입자를 재소결의 과정을 없게 혹은 최소화하여 생성되는 섬유상 나노탄소의 섬유경을 50 나노미터 이하로 제조하는 것이 발명의 핵심적인 요소이다.

**【보정대상항목】** 식별번호 25**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

섬유상 나노탄소의 제조 시, 활성금속촉매에 반응가스의 열처리 시간은 2분에서 12시간, 보다 바람직하기는 20분에서 4시간이 적합하다. 본 연구에서 실시예에서 표시한 바와 같이 촉매 1밀리 그램당 수소분압 20%의 에칠판과의 혼합가스를 3.3sccm 도입하여 1시간 열처리를 할 경우, 제조 조건에 따라 다르나, 촉매 중량에 대해 섬유상 나노탄소가 5배 이상 경우에 따라서는 100배 이상의 고수율로 제조하는 것이 가능하였으며, 3시간 반응에서 300배 이상의 수율로 섬유상 나노탄소를 제조하는 것도 가능하였다.

**【보정대상항목】** 식별번호 26**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

본 발명의 극세 섬유상 나노탄소는, 기존의 섬유상 나노탄소와는 달리 5~50㎚ 노마터의 발달한 흑연구조를 지니고 있으므로; 투명성 도전재, 투명성 및 불투명성 전자파 차폐재, 고전도성(열, 전기) 필러로서 사용가능하며, 리튬이차전지의 도전재, 전기이중층 캐파시터의 전극재료, 연료전지 및 유기반응용의 촉매담체, 나트리움-황, 공기 전지의 전극재, 태양광전지의 대전방지제, 수질정화 등의 전기탈염전극의 전극재 등에의 용도가 기대된다. 또한 수소 및 메탄의 저장재, 수소와 증수소의 분리제 등으

로 사용 가능하며, 고표면적을 이용한 DeSOx 및 DeNOx용의 재료로서도 사용이 기대된다.

【보정대상항목】 식별번호 29

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 철과 니켈(철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試藥1級、Iron(III) nitrate nonahydrate  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  = 404.00 (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 29.0g과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  = 290.79 (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 5.0g을 증류수 200ml에 첨가하여 용해시킨 후, 미쓰비시 화학사제 카본블랙(MS No. 3050) 80g을 첨가하여 30분간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 카본블랙과 질산철 및 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기(Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨80도에서 40토르 (Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 카본블랙을 제조하였다. 제조한 질산철과 질산니켈이 분산된 카본블랙 110 밀리그램 (촉매금속의 무게 함량 5%)을 석영제의 보트 (길이 x 폭 x 깊이 = 10 x 2.5 x 1.5 / mm (외부값) )에 장착한 후 4.5cm의 내경을 지닌 석영관으로 이루 어진 수평로의 중간에 두고30분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소분압: 20%) 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행한 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)

를 훌리면서 섭씨480도에서 2시간 반응을 행하여 소정량 (520 mg)의 카본블랙이 함유된 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 30

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$  線. 40KV, 30mA, Stepwise Method) )를 사용하여 $5^{\circ}$ 에서  $90^{\circ}$ 까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진홍회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983 년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 ( $d_{002}$ ) 와 적층의 크기 ( $L_{c002}$ ) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 31

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6403F) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 100CX)의 관찰을 행하여 촬영한 사진을 도면 1 및 도면 2에 나타내었다. 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축 방향에 대하여 45도 내지 80도의 경사진 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(깃털 구조, Feather structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이

배열하고 있는 탄소나노튜브와는 전혀 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

섬유경의 측정은 320만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500 개를 무작위 선정 직경을 측정하여 환산 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 22.5nm를 나타내며 12~32nm 사이에 75% 이상이 분포하고 있는 극세 섬유상 나노 탄소 임을 알수 있었다.

담체로 사용한 카본 블랙은 주사형 전자 현미경의 관찰 사진인 그림 1에서는 일부 관찰되나, 투과형 전자 현미경의 관찰사진에는 카본 블랙이 거의 관찰되지 않는다.

#### 【보정대상항목】 식별번호 33

#### 【보정방법】 정정

#### 【보정내용】

**표 1. 실시예에 사용한 카본블랙의 성상**

단위: 입자경 (nm)	BET 비표면 적 (m <sup>2</sup> /g)	밀도 도 (%)	DBP 흡수량 (cm <sup>3</sup> /100g)		화학분 류 형	PH	염기성 대회 족색도	탄소량 (%)
			Powder	Beads				
30	43	98	-	17.5	0.5	10	0.20	15.2

#### 【보정대상항목】 식별번호 35

#### 【보정방법】 정정

#### 【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 115mg(금속 함량 5%)을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에

장착한 후, 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소 분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 400도에서 2시간 반응을 행하여 소정량 (465 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 36

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method) )를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 ( $d_{002}$ ) 와 적층의 크기 ( $Lc002$ ) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌 (Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 38

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 22.4 nm를 나타내었다.

20020063640

출력 일자: 2003/10/25

【보정대상항목】 식별번호 39

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다

【보정대상항목】 식별번호 41

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 115mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한촉매 상에 에칠판과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 350도에서 2시간 반응를 행하여 소정량 (402 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 42

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method) )를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을

학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 ( $d_{002}$ ) 와 적층의 크기 ( $Lc002$ ) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 44

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 15.7 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 45

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다

【보정대상항목】 식별번호 47

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 115mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한촉매 상에 에칠판과 수소의 혼합가스

20020063640

출력 일자: 2003/10/25

200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨320도에서 2시간 반응를 행하여 소정량 (234 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 48

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$ 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진홍회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 ( $d_{002}$ ) 와 적층의 크기 ( $Lc_{002}$ ) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌 (Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 50

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 12.6 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 51

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다

【보정대상항목】 식별번호 53

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨300도에서 2시간 반응을 행하여 소정량 (154 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 54

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$ 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method) )를 사용하여 $5^{\circ}$ 에서  $90^{\circ}$ 까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을

학술진홍회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 ( $d_{002}$ ) 와 적층의 크기 ( $Lc002$ ) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 56

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 8.6 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 57

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다

【보정대상항목】 식별번호 59

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌

020020063640

출력 일자: 2003/10/25

과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨480도에서 8시간 반응을 행하여 소정량 (1725mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 60

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method) )를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진홍회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 ( $d_{002}$ ) 와 적층의 크기 ( $Lc_{002}$ ) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌 (Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 62

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 25.7 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 63

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다

【보정대상항목】 식별번호 65

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적%)을 흘리면서 섭씨 480도에서 8시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠판과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨480도에서 2시간 반응를 행하여 소정량 (555 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 66

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 총형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method) )를 사용하여 $5^{\circ}$ 에서  $90^{\circ}$ 까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을

학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 ( $d_{002}$ ) 와 적층의 크기 ( $Lc002$ ) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 68

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 12.9 nm를 나타내었으며, 섬경이 매우 균일한 것을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 69

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 71

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1 과 같은 방법으로 암모니움 몰리브테이트(일본 와코사제 시약 1급)을 사용하여 제조한 니켈/몰리브덴 중량비 4/1의 합금 카본블랙 담지 촉매를 이용하여, 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 117mg(금속함량 5%)을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관

의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨480도에서 2시간 반응를 행하여 소정량 (845 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 72

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method) )를 사용하여5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진홍회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 ( $d_{002}$ ) 와 적층의 크기 ( $Lc002$ ) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 74

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 40.3 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 75

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다

【보정대상항목】 식별번호 77

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1의 합금 카본블랙 담지 측매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 측매 115mg(금속함량 5%)을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 측매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 측매 상에 에칠판 가스 200sccm (수소분압 0 체적%)를 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 반응를 행하여 소정량 (430 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 78

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method) )를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을

학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 ( $d_{002}$ ) 와 적층의 크기 ( $Lc002$ ) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 79

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 81

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다

【보정대상항목】 식별번호 83

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 실시예 1의 방법으로 제조한 철과 니켈(철/니켈 중량비 3/2)의 합금 카본블랙 담지 촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試1級, Iron(III) nitrate nonahydrate  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 404.00$  (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 22.0g 과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290.79$  (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 9.9g을 증류수 200ml에 첨가하여 용해시킨 후, 미쓰비시 화학사제 카본블랙(MS No. 3050) 80g을 첨가하여 30분간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 카본블랙과 질산철 및 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기(Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨80도에서 40토르 (Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 카본블랙을 제조하였다. 제조한 철-니켈 화합물을 로내에 그대로 둔 채 30분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소 분압 : 20%) 480도에서 1시간 환원처리를 행하여 철과 니켈의 합금으로 된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 2 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm을 흘리면서 30분간 수동화 (표면산화) 처리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 84

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 제조한 촉매 116mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 반응를 행하여 소정량 (468 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 85

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method) )를 사용하여 $5^{\circ}$ 에서  $90^{\circ}$ 까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진홍회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 ( $d_{002}$ ) 와 적층의 크기 ( $Lc_{002}$ ) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌 (Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 87

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유경의 측정은 320만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 33.4 nm를 나타내어 23~ 33 nm 사이에 75% 이상이 분포하고 있는 극세 섬유상 나노 탄소임을 알 수 있었다.

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 이었다.

【보정대상항목】 식별번호 89

【보정방법】 정정

【보정내용】

철과 니켈(철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試藥1級, Iron(III) nitrate nonahydrate  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 404.00$  (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, sol. in water, ethanol, acetone) 29.0g 과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290.79$  (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol. in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 5.0g을 증류 수 200ml에 첨가하여 용해시킨 후, 침전이 형성될 때까지 암모니움 하이드로-카보네이트 (시약 1급, Ammonium hydrocarbonate;  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , Junsei사제)를 첨가시켰다. 제조한 철-니켈의 카보네이트를 여과지에 여과한 후 더운 증류수로 2회, 에타놀로 1회 세척

하여 여분의 암모니움하이드로카보네이트를 제거한 후 진공건조기에서 섭씨 80도를 유지하며 8시간 건조하였다. 건조한 침전물을 석영제의 보트 (길이x폭x깊이=10x2.5x1.5 / mm (外面部) )에 장착한 후 4.5cm의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100cc/min 흘리면서 섭씨400도에서 5시간 산화처리하여 철-니켈의 산화물을 제조하였다. 철-니켈 산화물을 로내에 그대로 둔 채 30분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소분압 :20%) 500도에서 20시간 환원처리를 행하여 철과 니켈의 합금으로 된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 5 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm을 흘리면서 30분간 수동화 (표면산화) 처리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 90

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 제조한 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소 분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 540도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠판과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 540도에서 1시간 반응를 행하여 소정량 (1410 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 91

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소는 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 92

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6403F) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 200CX)의 관찰을 행하여 촬영한 사진을 도3 및 도4에 나타내었다. 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 전혀 다른 구조를 지니고 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 93

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유경의 측정은 320만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여

측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 140.3 nm를 나타내었다. 특히 섬유경이 300nm를 넘는 섬유도 상당량 분포하고 있음을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 95

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 비교예1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠판과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨430도에서 2시간 반응을 행하여 소정량 (3620 mg)의 나노탄소를 제조하였으나 섬유상 나노탄소는 거의 생성되지 않았다.

【보정대상항목】 식별번호 97

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 비교예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠판과 수

20020063640

출력 일자: 2003/10/25

소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨600도에서 1시간 반응를 행하여 소정량 (1620mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 98

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소를 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 100

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 164.4nm를 나타내었다. 특히, 섬유경이 300nm 이상의 섬유도 상당량 존재함을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 101

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 10 이상임을 알 수 있었다.

20020063640

출력 일자: 2003/10/25

【보정대상항목】 식별번호 103

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 비교예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨680도에서 1시간 반응를 행하여 소정량의 (330 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 104

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조시 에틸렌 가스의 분해에 의하여 제조한 섬유상 나노탄소의 상부에 상당량의 비결정성 열분해 탄소가 생성되었음을 알 수 있었으며, 석영관의 주위가 에틸렌 가스의 분해로 형성된 비교적 고분자량의 탄화수소에 의해 노란색으로 오염됨이 확인되었다.

020020063640

출력 일자: 2003/10/25

【보정대상항목】 식별번호 105

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소를 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 106

【보정방법】 삭제

【보정대상항목】 식별번호 108

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 10 이상임을 알 수 있었다

【보정대상항목】 식별번호 110

【보정방법】 정정

【보정내용】

실시예 1의 촉매제조 방법으로 제조한 철-니켈 합금 촉매(철/니켈의 중량비 8/2)를 사용하여 촉매115mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소 분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 600도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매상에 에칠

렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 20 체적%)를 흘리면서 섭씨600도에서 2시간 반응를 행하여 소정량 (1820 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 112

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 150.6nm를 나타내었다. 특히, 섬유경이 300nm이상의 섬유도 상당량 존재함을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 113

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 10 이상임을 알 수 이었다.

제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 114

【보정방법】 정정

【보정내용】

표1.

	엑스선 회절 성질		N2 BET 표면 적 (m <sup>2</sup> /g)	섬유경 (nm)
	d002 (nm)	Lc(002)(nm)		
실시예 1	0.3423	2.4	262	22.5
실시예 2	0.3439	2.2	270	22.4
실시예 3	0.3522	1.8	314	15.7
실시예 4	0.3537	1.7	335	12.6
실시예 5	0.3543	1.7	390	8.6
실시예 6	0.3414	2.6	180	25.7
실시예 7	0.3430	2.1	244	12.9
실시예 8	0.3402	3.2	156	40.3
실시예 9	0.3430	4.2	127	44.2
실시예 10	0.3445	3.2	180	33.0
비교예 1	0.3414	5.2	94	140.3
비교예 2	-	-	-	-
비교예 3	0.3456	4.8	140	164.4
비교예 4	0.3461	5.6	122	130.8
비교예 5	0.3391	12.2	80.3	150.6

【보정대상항목】 식별번호 115

【보정방법】 정정

【보정내용】

이상의 설명과 같이, 본 발명에 의해 현재까지 제조가 극히 난이한 것으로 알려진 섬유직경이 5~50 나노미터의 연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 나노탄소 및 그 제

조가 가능하며, 제조한 섬유상 나노탄소는 극세의 나노 탄소로서 첨가량에 따라 투명성/불투명성 잉크, 필름, 복합재, 전자파 차폐재 등의 응용이 가능하며, 나아가서 연료전지, 일반 유기화학반응용의 촉매 담체, 수소, 메탄의 저장재 및 분리재, DeNOx, DeSOx의 재료로도 사용이 가능하다.

【보정대상항목】 청구항 1

【보정방법】 정정

【보정내용】

일방향 또는 양방향으로 성장하는 중심축을 지닌 탄소의 육각망면 및 그 적층구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 섬유상 탄소에 있어, 탄소의 함유량이 95 중량% 이상, (2) 섬유경이 3.5~79.0 nm, (3) 에스펙트비(섬유길이/섬유경)가 20 이상 (3) 섬유의 내부에 탄소나노튜브와 같은 연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 탄소, (4) 섬유를 구성하는 탄소육각망면(Carbon hexagonal plane)의 배향이 섬유축 방향에 대하여 직각 또는 5~ 65도를 유지하는 섬유상 탄소의 제조법

【보정대상항목】 청구항 2

【보정방법】 정정

【보정내용】

청구항 1의 섬유상 나노탄소의 제조과정에서, 니켈(Ni)을 주반응 촉매로, 철(Fe), 몰리브덴(Mo)을 분산용 금속로 사용하여 제조한 니켈의 합금을, 표 1에 표시한 비이티법(BET)으로 측정한 비표면적  $100\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 단위 입자의 크기 20~60 나노미터, 총산소함유량 10중량% 이상을 지닌 카본블랙을 담체로 사용하여 금속 중량이 카본블랙

의 중량에 대하여 0.1~60 중량 %로 니켈과 철의 합금 또는 니켈과 몰리브덴 합금화합물이 카본블랙에 담지하여 형성된 섬유상 탄소 제조용 금속 담지 촉매를 제조하는 방법.

【보정대상항목】 청구항 3

【보정방법】 정정

【보정내용】

청구항 1및 2의 섬유상 나노탄소의 제조법으로서, 청구항 2의 촉매를 제조 촉매로 사용하여 수평 및 수직의 로를 이용하여 제조한 금속 담지 카본블랙 촉매를 일정량 사용하여, 에칠렌, 아세칠렌, 프로판 등의 탄소수가 2개에서 6개 함유된 포화 또는 불포화탄화수소와 수소의 혼합가스를 촉매 1밀리 그램 당 0.5~ 30 sccm (분당 도입되는 cc량) 을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 청구항 1의 섬유상 나노탄소를 제조하는 방법.

【보정대상항목】 청구항 4

【보정방법】 정정

【보정내용】

청구항 1의 섬유상 나노탄소의 제조 시 탄화수소 및 수소의 혼합가스에서 수소의 분압은 0~80 체적 %의 혼합가스를 사용하여 열처리 온도는 섭씨 300도에서 499도의 범위에서 2분에서 12시간 열처리하여 섬유상 나노탄소를 제조하는 방법.

020020063640

출력 일자: 2003/10/25

【보정대상항목】 청구항 5

【보정방법】 정정

【보정내용】

청구항 3의 촉매의 제조법에서 금속의 합금의 종류 및 비율이, 니켈과 철의 경우는 니켈 / 철의 중량비로 0.1 / 0.9 ~ 0.95 / 0.05의 합금이, 니켈과 코발트의 경우는 니켈 / 코발트의 중량비로 0.05 / 0.95 ~ 0.95 / 0.05의 물질이, 니켈과 몰리브덴의 경우는 니켈 / 몰리브덴의 중량비로 0.1 / 0.9 ~ 0.9 / 0.1의 물질을 사용하는 방법.

020020063640

출력 일자: 2003/10/25

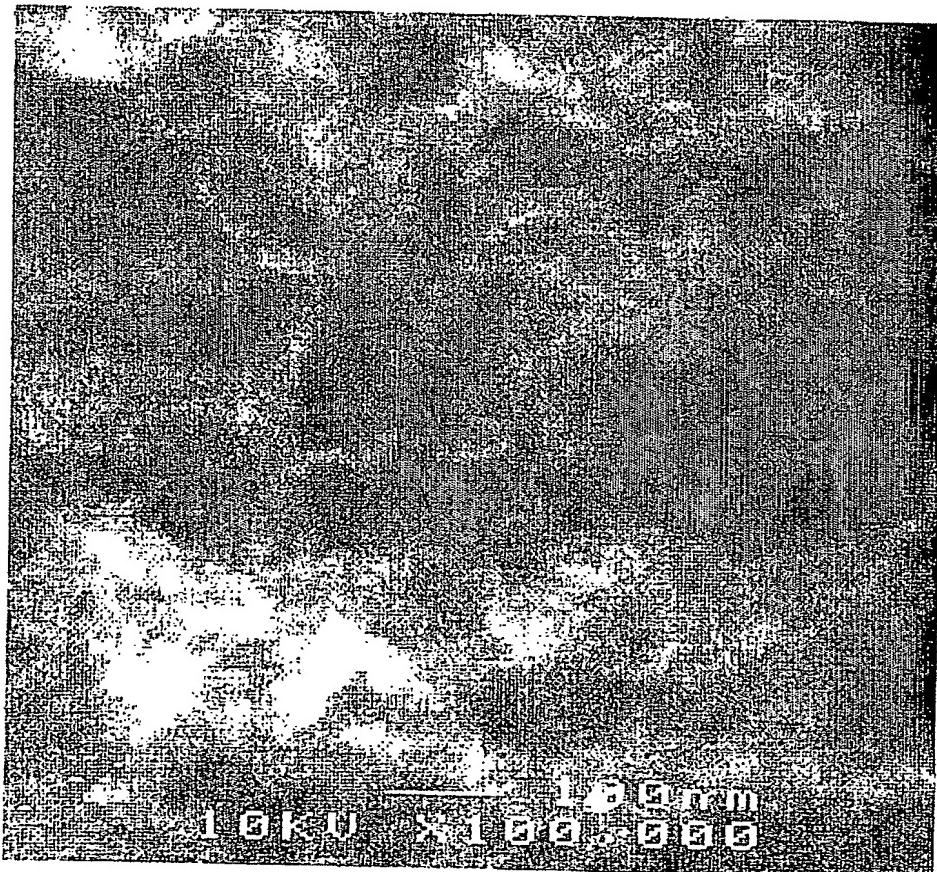
【보정대상항목】 도 1

【보정방법】 정정

【보정내용】

【도 1】

실시예 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해주사형 전자현미경 사진



BEST AVAILABLE COPY

020020063640

출력 일자: 2003/10/25

【보정대상항목】 도 2

【보정방법】 정정

【보정내용】

【도 2】

실시예 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해투과형전자현미경 사진



BEST AVAILABLE COPY

20020063640

출력 일자: 2003/10/25

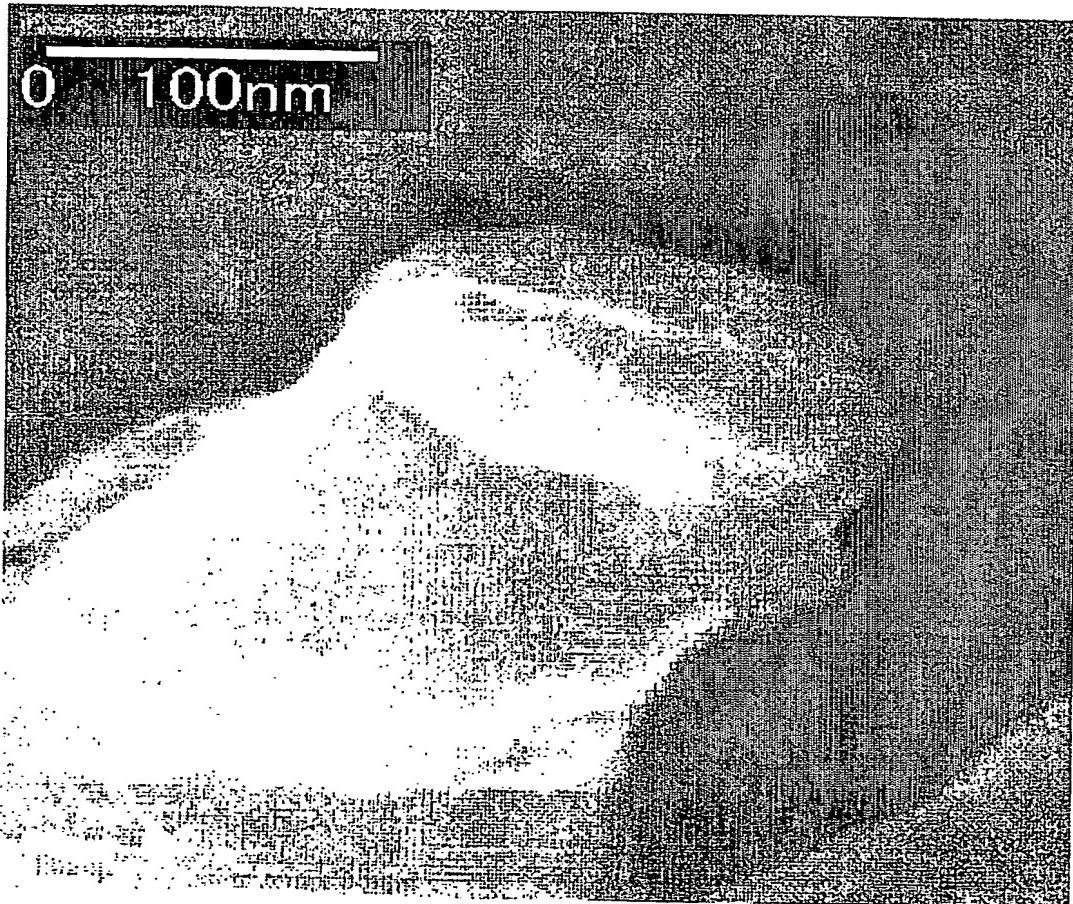
【보정대상항목】 도 3

【보정방법】 정정

【보정내용】

【도 3】

비교예 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해주사형 전자현미경 사진



BEST AVAILABLE COPY

020020063640

출력 일자: 2003/10/25

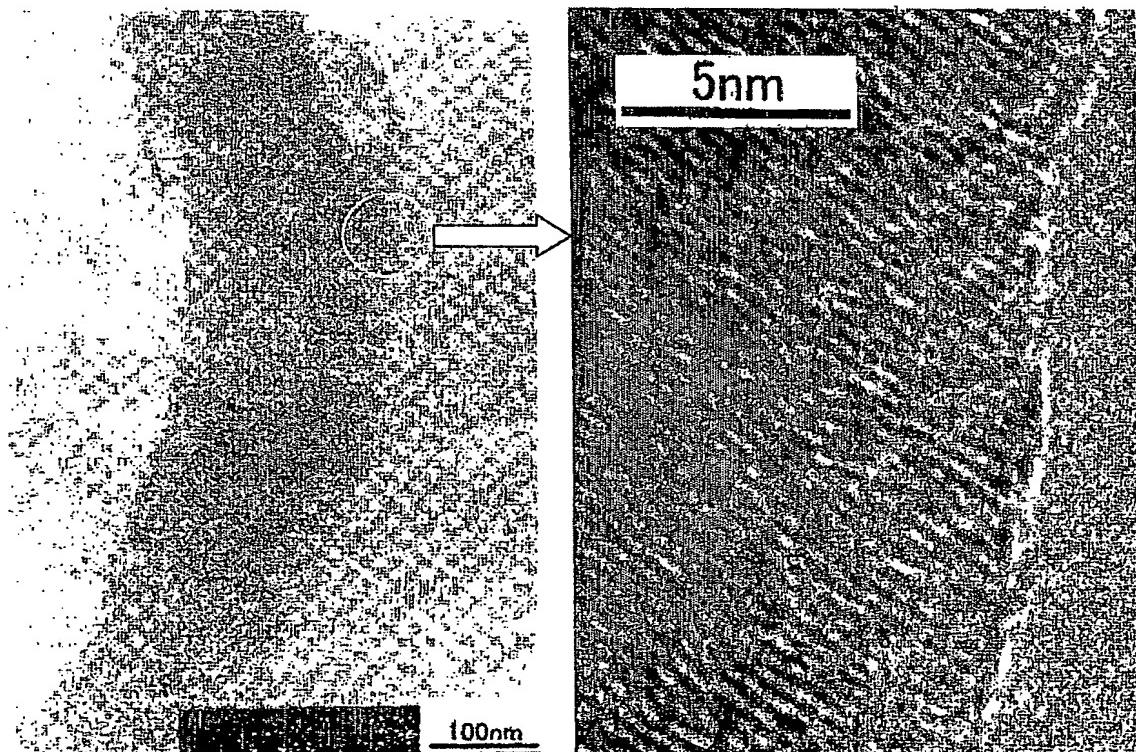
【보정대상항목】 도 4

【보정방법】 정정

【보정내용】

【도 4】

비교예 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해투과형전자현미경 사진



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서		
【권리구분】	특허		
【수신처】	특허청장		
【참조번호】	0002		
【제출일자】	2002.10.16		
【발명의 명칭】	섬유상 나노탄소 제조법		
【발명의 영문명칭】	PREPARATION METHOD FOR FIBROUS NANO-CARBON		
【출원인】			
【명칭】	(주)넥센 나노텍		
【출원인코드】	1-2002-034011-1		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	윤성호		
【성명의 영문표기】	YOON, SEONG HO		
【주민등록번호】	590805-1109628		
【우편번호】	305-805		
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 152-1 두레 아파트 108동 1402호		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	정한기		
【성명의 영문표기】	JUNG,HAN GI		
【주민등록번호】	610928-1552519		
【우편번호】	500-766		
【주소】	광주광역시 북구 두암2동 무등파크1차아파트 102동 1708호		
【국적】	KR		
【심사청구】	청구		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 출원인 (주)넥센 나노텍 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	20	면	39,000 원
【가산출원료】	12	면	40,800 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	5	항	269,000 원

20063640

출력 일자: 2003/10/25

【합계】	348,800 원
【감면사유】	소기업 (70%감면)
【감면후 수수료】	104,640 원
【첨부서류】	1. 기타첨부서류[사업자등록증 사본]_1통 2. 기타첨부서류[원천징수이행상황신고서 사본]_1통

### 【요약서】

#### 【요약】

본 발명은, 탄소원자 95% 이상으로 구성되어 있는 물질로서 탄소원자의 sp<sub>2</sub> 하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소원자의 육각방면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서 엑스선 회절법으로 측정한 탄소육각방면간의 거리가 0.3370 나노미터 내지는 0.3700나노미터를 지니며 탄소망면의 적층의 크기가 최소한 4 층이상 즉 1.5 나노미터 )이상을 지니며, 에스펙트비 (Aspect ratio: 섬유길이/섬유경)가 20 이상인 섬유상을 나타내며 섬유직경의 평균치가 5 나노미터 이상 50 나노미터 (nm) 미만을 지니는 섬유상 나노탄소 및 그 제조법에 관한 것이다.

연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 탄소로서 섬유경이 5~50 나노미터의 섬유상 나노탄소를 제조하는 것은 현재까지 매우 난이한 것으로 알려져 있다. 본 발명자는 측매의 직경이 생성되는 섬유상 탄소의 외경을 결정하는 중요한 인자임을 발견하고, 금속질화물 및 금속 산화물이 담체의 산소관능기와 강한 결합으로 배위하여 작은 입자로 분산되어 환원 후 존재하는 방법을 하기의 특수한 담체를 사용하여 측매를 제조하고, 또한 초저온의 제조방법을 최적화함으로써 간단한 공정으로 고수율로 섬유직경이 50nm 이하의 섬유상 나노탄소를 제조하는데 성공하였다. 이하 본 발명의 섬유상 나노탄소의 제조법에 대하여 구체적으로 설명하고자 한다.

#### 【대표도】

도 1

#### 【색인어】

섬유상 나노탄소, 탄소나노파이버, 탄소나노튜브, 탄소, 흑연

## 【명세서】

### 【발명의 명칭】

섬유상 나노탄소 제조법{PREPARATION METHOD FOR FIBROUS NANO-CARBON}

### 【도면의 간단한 설명】

도면 1은 실시예 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해 주사형 전자 현미경 사진

도면2은 실시예 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해투과 전자 현미경 사진

도면3은 비교예 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해 주사형 전자현미경 사진

도면4는 비교예 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해투과형 전자현미경 사진

### 【발명의 상세한 설명】

#### 【발명의 목적】

#### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

5> 본 발명은 고분자 복합재료, 연료전지용 촉매의 담체, 유기단위반응의 촉매의 담체, 메탄 및 수소의 가스 저장재, 리튬 2 차 전지의 전극재 및 도전재, 고용량전기 2중층 캐파시터의 전극재 등으로 사용되어질 수 있는, 탄소원자 95% 이상으로 구성된 물질로서 탄소원자의 sp<sup>2</sup> 하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서 엑스선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3370 나노미터 내지는 0.3700 나노미터를 지니며 탄소망면의 적층의 크기가 최소한 4 층 이상 즉 1.5 나노미터 ) 이상을 지니며, 에스펙트비 (Aspect ratio: 섬유길이/섬유경)가 20 이상인 섬유상을 나타내며 ,섬유경의 평균이 5나노미터 이상 50 나노미터 (nm)미만을 지니는 연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 나노탄소의 제조법에 관한 것이다.

- <6> 배경기술
- <7> 섬유상 나노탄소 (Filamentous nano-carbon), 탄소 나노파이버 (Carbon nanofiber or Graphite nanofiber) 탄소나노튜브 및 촉매를 이용한 제조법에 관하여는 다수의 특허와 논문에 공지되어 있다. 예를 들면 미국의 엑손엔드리서치회사는 일산화탄소 및 탄화수소류를 철산화물 또는 철 또는 니켈등의 촉매를 사용하여 540 도 내지 800 도의 온도에서 열분해처리함으로 씨 생성된 섬유의 길이가 1 미크로미터 이상의 섬유상 탄소를 얻는 법을 발표하였다; 미국특허 4,565,683) 또한 미국의 하이페리온 캐탈리틱 인터네셔널 회사(Hyperion Catalytic International Inc.) 는 자사의 특허에서 (예를 들면 일본 公開特許公報 62-5000943) 에서 다 충 탄소나노튜브 즉 튜블라 구조의 카본 나노파이버에 관하여 섬유축 방향으로 평행으로 배향 하며 섬유의 내부에 튜브의 구조(튜브의 직경 5 나노미터)를 지닌 탄소망면의 충면이 8 내지는 15 층 정도로 이루어진 섬유경 10 내지는 15 나노미터를 지니는 탄소나노튜브를 발표한 바 있 다. 또한 미국의 베이커 및 로드리게즈 등은 철, 니켈, 코발트 등의 촉매를 주로 사용하여 500 도에서 700도 사이의 온도에서 탄화수소를 열분해하여 표면적이 50~800 m<sup>2</sup>/g 의 탄소나노파이 버 및 그 제조법을 공표한 바 있다. 독일의 봄 교수 및 일본의 무라야마 씨 그리고 미국의 로 드리게즈 씨 등도 철, 코발트, 니켈의 천이금속 내지는 그 합금촉매를 사용하여 이를 열분해함 으로써 섬유상의 나노탄소 및 탄소나노파이버의 제조에 관하여 발표한 바있다. (Boehm, Carbon, 11, 583 (1973), H.Murayama,T.Maeda,Nature,245 '791 'Rodriguez, N.M. 1993. J. Mater. Res. 8: 3233) ).
- <8> 일본전기(NEC)의 이이지마 씨가 탄소나노튜브 및 그 제조법을 공표한 이래 S.Iijima, Nature, 354, 56 (1991), S. Iijima, )탄소나노튜브를 필두로 한, 섬유상 나노탄소 및 탄소나 노파이버의 제조 및 응용이 전세계적인 봄을 일으키고 있다. 탄소나노튜브는 그 구조에서 탄소

육각망면이 섬유축 방향에 평행으로 배열한 구조로서 내부에 0.4 나노미터 미상의 튜브형태의 공간을 지니고 있는 구조로 되어 있다. 탄소나노튜브는 탄소의 육각망면이 한장으로 되어 있는 단층탄소나노튜브와 다층으로 이루어져 있는 다층탄소나노튜브로 분류될 수 있으며, 단층 나노튜브는 섬유경이 0.7~5 나노미터 다층나노튜브는 섬유경이 2.5~50 나노미터 정도를 지니고 있는 것으로 알려져 있다.

- <9> 이런 탄소나노튜브에 비하여 섬유상 나노탄소 혹은 탄소나노파이버는 탄소의 육각망면이 섬유축에 대하여 직각으로 배열하여 있는 구조 (칼럼나구조 혹은 플레이트리트 구조) 및 섬유축에 대하여 일정한 경사를 지니고 있는 구조(깃털구조 혹은 헤링본구조, 출처: Rodriguez, N.M. 1993. J. Mater. Res. 8: 3233))의 구조를 지니고 있으며, 섬유의 내부에 나노튜브와 같은 튜브의 공간을 나타내지 않는 것을 특징으로 들 수 있다. 섬유상 나노탄소의 제조는 일반적으로 철, 니켈, 코발트 등의 VIB 족의 금속을 주축매로 사용하여 일산화탄소 및 탄화수소류를 촉매열분해 시켜 생성하는 것을 특징으로 하고 있다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 10> 탄소나노튜브가 나노 혹은 수십나노미터의 사이즈 크기를 특징으로 하여 많은 신규의 응용, 예를 들면 투명성을 지닌 전도성 도료 (ITO 대체 도료) 및 복합재료 원료, 전자방출원, 나노소자, 수소저장재, 바이오 등의 응용을 기대하고 있는 것과는 달리, 현재까지 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버는 카본블랙의 대체재 이외에는 특별한 용도를 지니지 못하는 것으로 알려져 있다. 그런 가장 큰 이유로는 섬유상 나노탄소 즉 탄소나노파이버가 일반적으로 섬유경이 100 나노미터 이상을 지니며 실제로는 300 나노미터 이상을 지니는 것이 상당량 함유되어 있으므로 가시광선을 투과시키는 능력이 열화되어 1 중량 % 이하로 혼련하여도 투명성을 지니지 못하는데 큰 이유가 있었다. 일반적인 입자가 가시광선을 투과하기 위해서는 100 나노미터 이

하의 입자경, 보다 바람직하기는 80 나노미터 이하의 입경 내기는 섬유경을 지니는 것이 중요 하며, 특히 섬유직경이 평균적으로 80 나노미터 이하로 분포하는 것이 필요하다. 또한 탄소 입자의 전기전도기구는 탄소물질의 접촉에 의한 전자전달기구 및 미세공간의 전자이동에 의한 전자이동에 의한 전도기구가 있는 것으로 알려져 있다. 이 경우 섬유의 섬경이 수나노 혹은 수십 나노미터로 작을수록 동일 중량의 첨가에 의한 물질 상호 접촉 및 물질간의 공간이 미세해져 전자의 전달이 용이해져 보다 전기전도성이 우수한 복합재를 제조하는 것이 가능하다.

- 11> 상기의 내용으로 보아, 섬유경이 50 나노미터 이하의 섬유상 나노탄소 또는 탄소나노파이버는 기존의 섬유경이 100 나노미터 이상의 탄소나노파이버와는 달리 투명성 도료로 사용 가능한 특수한 기능을 지닌 물질로 구별하는 것이 가능하다. 또한 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버는 제조방법에 따라 탄소나노튜브의 수배 내지는 수십배의 수율로 제조하는 것이 가능하며, 담체 측매를 사용하지 않을 경우, 담체를 별도로 제거할 필요도 없어 탄소나노튜브의 제조에 비해 수배 내지는 수십배 염가로 제조가 가능한 장점을 지니고 있다.
- 12> 수소저장의 경우도 미국의 베이커 및 로드리게즈 씨가 나노파이버를 이용하여 40~63 종 량 %의 수소를 흡장한다는 경이적인 결과를 발표하였으나 (예를 들면 미국특허 6,159,538) 이후 다수의 실험학자들의 검정에 의해 재현성이 없슴이 발혀지고 있다. (예를 들면 미국 에너지성 보고서 ; Herringbone 組織의 카본나노파이버와 활성탄을 이용한 고압수소흡장실험; DOE Report, IEA Task 12: Metal Hidride and carbon for Hydrogen Storage 2001, Project No. C-3 □ Leader: Richard Chahine (Canada), Assessment of Hydrogen Storage on Different Carbons) 그러나, 상기의 보고서 및 기타의 논문에서도 유사한 비표면적을 지닌 통상의 활성탄에 비해 10 메가파스칼 이상의 고압에서 수소를 흡장할 경우, 탄소나노파이버가 활성탄에 비해 2 배이상의 수소를 흡장할 수 있는 능력이 있는 것은 보고되고 있다 (예를 들면, R. Stroebel

et al. J. Power Sources, 84, (1999), 221). 이런 탄소나노파이버의 고압에서의 수소의 흡장 이유는 아직 밝혀지지 않고 있다.

### 【발명의 구성 및 작용】

<13> 극미세 섬유상 나노탄소의 형태 및 구조

<14> 도면 1 및 2에는 실시예 1에서 제조한 극미세 섬유상 나노탄소의 고분해능 주사형 전자현미경 및 투과형전자현미경의 사진을 나타내었다. 도면에서 나타난 바와 같이 제조한 극미세 탄소섬유는 대부분 30 나노미터의 섬경을 지니며 비교적 섬유 개별적으로 독립성을 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 원래 30 나노미터의 단위입자를 지니고 있는 카본블랙이 어느 정도 분리되어진 형태로 '섬유상' 탄소의 내부에 분포하고 있는 것도 확인할 수 있다. 투과형 전자현미경에 나타난 바와 같이 내부에 나노튜브와 같은 튜브의 공간을 지니고 있지 않으며, 섬유축에 대하여 탄소의 육각망면이 일정한 경사를 지니며 배열하고 있는 헤링본 구조 혹은 깃털구조를 지닌 구조임을 알 수 있다. 또한, 탄소육각망면의 면간거리가 0.3423 나노미터, 적층크기가 2.4 나노미터의 발달한 흑연구조를 지니면서도 262 m<sup>2</sup>/g 의 비교적 넓은 비표면적을 지나고 있음을 알 수 있다.

<15> 이런 극세 섬유상 나노탄소는 작은 섬유경과 발달한 흑연구조를 지니고 있어, 투명성 전도성 도료, 잉크, 필름, 코팅제, 복합재의 제조에 응용이 가능하며, 가스저장재, 발달한 흑연면과 넓은 비표면적을 이용한 촉매의 담체, 전기이중층 캐파시터의 전극재로서의 사용이 기대된다.

<16> 극세 섬유상 나노탄소의 제조방법

<17> 상기의 극세 섬유상 나노탄소의 제조는 기존의 방법과는 다른 방법으로 제조된다.

- <18> 극세 섬유상 나노탄소의 제조방법
- <19> 상기의 극세 섬유상 나노탄소의 제조는 기존의 방법과는 다른 방법으로 제조된다. 이하 상기의 극세 섬유상 나노탄소의 제조방법을 기술한다.
- <20> 일반적으로 촉매활성이 있는 금속을 미세하게 담체위에 분산하는 방법으로는 금속화합물의 이온배위자와 담체의 산소 혹은 기타 헤테로원소의 배위자와의 강한 결합 혹은 이온교환성 등에 의해 형성되게 된다. 이런 성질을 나타내는 대표적인 예로서는 초산 및 질산철을 알루미나 담체에 분산시켜 환원하는 것을 예로 들 수 있다. 섬유상 나노탄소를 촉매를 사용하여 가스를 열분해 시켜 제조하는 방법은 수많은 예가 알려져 있으며, 일반적으로 사용되어지는 촉매금속 입자의 외경이 제조된 섬유의 섬유경을 결정하는 것으로 추측되어지고 있다. 그러나, 알루미나를 촉매의 담체로 사용하여 섬유상 나노탄소를 제조할 경우, 일반적으로 입경이 100 미크로미터 이상의 알루미나 담체를 섬유상 탄소로부터 제거하여야 일반적인 응용에 사용되어질 수 있다. 알루미나의 제거는 초강산에서 장시간 처리하거나, 2800 도 이상의 열처리에 의해 제거되어지므로 실제 공정에서 알루미나를 완전히 제거하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 본 발명자들은, 섬유상 탄소와 유사한 구조를 가진 카본블랙을 담체로 사용하여 고수율로 섬유상 나노탄소를 제조할 경우, 카본블랙의 제거없이도 평균적으로 섬유상 나노탄소의 물성을 응용할 수 있으리라는 확신을 가지고 여러종류의 카본블랙을 금속촉매를 분산하는 담체로 사용하여 섬유상 나노탄소의 제조법을 연구하였다. 일반적으로는, 카본블랙의 단위입자가 20 나노미터 정도로 작고 단위입자가 목걸이형(Lace type)의 구조(Structure)를 지니며 산소의 함량이 5% 미만, 결정성이 비교적 높은 전도성 카본블랙 (예를 들면, 블랙펄 2000, 블랙펄 3500, 케친 1500, 케친 이 등)의 카본블랙이 금속입자의 분산에 적합할 것으로 판단하여 실험을 거듭하였으나, 원하는 섬유경이 50 나노미터 이하의 섬유상 나노탄소를 제조하는데 실패하였다.

<21> 그러나, 산소의 함량이 15% 전후의 카본블랙으로 구조도 레이스구조가 아닌 무정형 결합구조(Coagulum)의 카본블랙을 사용하여 초산 및 질산의 철, 니켈 등을 분산하여 섬유상 나노탄소를 제조한 결과, 섬경이 50 나노미터 이하의 섬유상 나노탄소를 제조하는데 성공하였다. 이런 결과는 아직 명확히 이유가 밝혀지지 않았으나 산소의 관능기의 함유량이 풍부한 저결정성의 카본블랙이 지난 달랑의 산소관능기가 금속 질화물 내지는 금속 초화물과 강한 배위결합 내지는 이온결합을 형성하면서 카본블랙의 표면에 금속산화물을 미립자로 분산시키는 역할을 하기 때문에 비교적 산소관능기가 적은 케瑱 등의 고결정성 카본블랙은 적절하지 않은 것으로 추측된다.

<22> 극세 섬유상 나노탄소 제조용의 촉매는 700 도 이하에서 에칠판, 프로필렌, 아세틸렌 등에 강한 활성을 나타내는 니켈을 주촉매로 사용하며, 반대로 상기의 온도 조건에서 상기의 가스에 활성을 거의 지니지 않는 철 및 몰리브덴을 합금상에서 니켈입자의 분산용 금속으로 함금하여 제조한다. 니켈과 철을 사용하여 촉매를 제조할 경우, 먼저 니젤과 철이 고용체 및 고용체에 가까운 합금을 유지할 수 있도록 질산니켈, 아세트니켈 등과 질산철, 아세트철 등의 수용액을 일정량씩 제조하여 일정비율의 수용액을 상온에서 교반하여 혼합한 후, 특정의 결정화도가 낮고 산소의 함량이 10%이상의 카본블랙을 일정량 첨가하여 니켈 및 철의 화합물이 일정량 미세하게 분산된 카본블랙의 담체를 제조한다. 이 때, 카본블랙의 첨가량은 니켈 및 철의 화합물이 니켈과 철의 금속만으로 계산할 경우에 니켈 및 철의 합금 또는 니켈의 단일 금속이 0.1~60 중량 %, 보다 바람직하기는 1 중량%에서 30 중량%가 바람직하다. 금속이 0.1% 미만일 경우에는 제조수율이 경제적이지 못하며 금속의 담지 함량이 60% 이상인 경우에는 금속이 담체 위에 완전히 분산되지 못한다. 제조한 금속 화합물이 담지된 카본블랙은 50 도 이상의 온도에서 진공 또는 상압으로 수분을 점차적으로 제거하여 금속 질화물 또는 초산금속이 분산되어진

카본블랙을 제조한다. 제조한 철 및 니켈의 질화물 또는 초화물이 분산되어진 카본블랙은, 금속 산화물을 금속으로 환원함과 동시에 보다 극세 활성금속 나노입자를 카본블랙위에 분산하기 위해 수소가 5 체적%에서 40 체적% 보다 바람직하기는 8 체적%에서 25 체적%가 함유된 질소, 알곤, 헬륨 등의 가스의 혼합물을 사용하여 섭씨 400 도에서 섭씨 520 도 보다 바람직하기는 섭씨 450 도에서 섭씨 500 도의 범위에서 1 시간에서 48 시간 보다 바람직하기는 1시간 30분에서 24시간 1회에서 3회 보다 바람직하기는 1회에서 2회 환원하여 니켈과 철의 합금이 미세분산되어진 카본블랙의 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조한다.

<23> 제조한 카본블랙 담지 촉매를 일정량 알루미나 혹은 석영제의 보트 혹은 플레이트 상에 고르게 분산 장착시킨 후, 에칠렌, 아세칠렌, 프로판 등의 탄소수가 2 개에서 5 개 보다 바람직하기는 탄소수가 2 개에서 4 개 함유된 포화 또는 불포화탄화수소와 수소의 혼합가스를 촉매 1 밀리 그램 당 0.5~30 sccm (분당 도입되는 cc 량) 보다 바람직하기는 1~10 sccm을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 극세 섬유상 나노탄소를 제조한다. 이 때 혼합가스에서 수소의 분말은 0~80 체적 %가 바람직하며, 열처리 온도는 섭씨 300 도에서 499 도, 보다 바람직하기는 섭씨 350도에서 섭씨 490도가 바람직하다.

<24> 카본블랙의 담체위에 분산 담지되어진 철/니켈의 질화물 또는 초화물은 수소환원과정에서 2 차적으로 미립화되는 세그리게이션 현상을 겪게 되며 이런 현상에 의해 환원되어진 금속 입자는 극도로 미립화된 입자로 카본블랙위에 존재하게 된다. 그러나, 환원 온도 및 합성시의 반응온도가 520 이상인 경우는 세그레게이션 되어 미립화 되어진 활성금속 입자가 다시 소결되어 입자가 커지므로 생성되는 섬유상 나노 탄소의 섬유경이 80 나노미터 이상으로 된다. 그러므로 본 발명에서는 (1) 활성금속 입자를 금속의 미분산에 적합한 카본블랙에 적절히 분산담지 한 후 (2) 환원 및 합성과정에서 2 차적으로 세그리게이션 되어 미립화된 입자를 재소결의 과

정을 없게 혹은 최소화하여 생성되는 섬유상 나노탄소의 섬유경을 50 나노미터 이하로 제조하는 것이 발명의 핵심적인 요소이다.

- <25>     섬유상 나노탄소의 제조 시, 활성금속촉매에 반응가스의 열처리 시간은 2 분에서 12시간, 보다 바람직하기는 20분에서 4시간이 적합하다. 본 연구에서 실시예에서 표시한 바와 같이 촉매 1 밀리 그램당 수소분압 20%의 에칠렌과의 혼합가스를 3.3sccm 도입하여 1시간 열처리를 할 경우, 제조 조건에 따라 다르나, 촉매 중량에 대해 섬유상 나노탄소가 5 배 이상 경우에 따라서는 100 배 이상의 고수율로 제조하는 것이 가능하였으며, 3 시간 반응에서 300 배 이상의 수율로 섬유상 나노탄소를 제조하는 것도 가능하였다.
- <26>     본 발명의 극세 섬유상 나노탄소는, 기존의 섬유상 나노탄소와는 달리 5~50 나노미터 및 발달한 흑연구조를 지니고 있으므로, 투명성 도전재, 투명성 및 불투명성 전자파 차폐재, 고전도성(열, 전기) 필러로서 적절한 물질로 사용가능하며, 리튬이차전지의 도전재, 전기이중층 캐파시터의 전극재료, 연료전지 및 유기반응용의 촉매담체, 나트리움-황, 공기 전지의 전극재, 태양광전지의 대전방지제, 수질정화 등의 전기탈염전극의 전극재 등에의 용도가 기대된다. 또한 수소 및 메탄의 저장재, 수소와 중수소의 분리제 등으로 사용 가능하며, 고표면적을 이용한 DeSOx 및 DeNOx용의 재료로서도 사용이 기대된다.
- <27>     이하, 본 발명을 실시예에 의하여 구체적으로 예시하지만 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 반드시 제한되지는 않는다. 실시예 및 비교예에서 부 및 %는 특별히 지정하지 않는 경우 모두 중량부 및 중량%를 의미한다.
- <28>     실시예 1

- <29> 섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 철과 니켈(철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試 1級 'Iron(III) nitrate nonahydrate  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =404.00 (99%, Wako) , mp 35~40°C , d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 29.0과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  =290.79 (98%, Wako), mp 56.7°C , d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 5.0g을 증류수 200ml 첨가하여 용해시킨 후, 미쯔비시 화학사제 카본블랙(MS No. 3050) 80g을 첨가하여 30분 간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 카본블랙과 질산철 및 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기(Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨 80 도에서 40 토르 (Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 카본블랙을 제조하였다. 제조한 질산철과 질산니켈이 분산된 카본블랙 110밀리그램 (촉매금속의 무게 함량 5%)을 석영제의 보트(길이 x 폭 x 깊이 = 10 x 2.5 x 1.5/mm(외부값) )에 장착한 후 4.5cm의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 30 분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm 을 사용하여 (수소분압: 20% )480 도에서 2 시간 환원처리를 행한 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 480도에서 2시간 반응를 행하여 소정량의 (520 mg)의 카본블랙이 함유된 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- <30> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK  $\alpha$  線. 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5° 에서 90° 까지의 회절을 행여하 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983 년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 ( $d_{002}$ )와 적층의 크기 ( $Lc002$ )를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2

BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

<31> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경 (Jeol, JSM 6403F) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 100CX)의 관찰을 행하여 촬영한 사진을 그림 1 및 그림 2에 나타내었다. 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축 방향에 대하여 45 도 내지 80 도의 경사진 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(깃털 구조, Feather structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브 나타남을 확인할 수 있었다.

<32> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 이었다.

<33> 표 1.

#### 실시예에 사용한 카본블랙의 성상

단위 입자경 (nm)	BET. 비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	털딩강도 (%)	DBP 흡수량 (cm <sup>3</sup> /100g)		휘발분 함량 (%)	PH 치	염비에 대한 흑색도	산소함량 (중량%)
			Powder	Beads				
30	48	66	---	175	0.5	7.0	0.20	15.2

<34> 실시예 2

<35> 상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 115mg(금속 함량 5%)을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매상에 에

칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 480 도에서 2 시간 반 응를 행하여 소정량의 (465 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

- <36> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90° 까지의 회절을 행여하 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 ( $d_{002}$ )와 적층의 크기 ( $L_{c002}$ )를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 뒈비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.
- <37> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- <38> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 22.4nm를 나타내었다.
- <39> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 이었다.
- <40> 실시예 3
- <41> 상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 115mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480 도에서 2 시간 환원 처리를 행하였다. 환원한촉매 상에 에칠�レン과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를

흘리면서 섭씨 350 도에서 2시간 반응를 행하여 소정량의 (402 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

<42> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90° 까지의 회절을 행여하 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 ( $d_{002}$ )와 적층의 크기 ( $L_{c002}$ )를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

<43> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

<44> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 15.7nm를 나타내었다.

<45> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 이었다.

<46> 실시예 4

<47> 상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 115mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480 도에서 2 시간 환원 처리를 행하였다. 환원한촉매 상에 에칠판과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를

흘리면서 섭씨 320 도에서 2시간 반응를 행하여 소정량의 (234mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

<48> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90° 까지의 회절을 행여하 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

<49> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

<50> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 12.6nm를 나타내었다.

<51> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 이었다.

<52> 실시예 5

<53> 상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠판과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분

압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 300 도에서 2 시간 반응를 행하여 소정량의 (154 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

<54> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90° 까지의 회절을 행여하 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간 거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET) 법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

<55> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

<56> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 8.6nm를 나타내었다.

<57> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 이었다.

<58> 실시예 6

<59> 상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분

압 25 채적%)를 흘리면서 섭씨 480도에서 8시간 반응를 행하여 소정량의 (1725mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

- <60> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90° 까지의 회절을 행여하 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진홍회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간 거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET) 법으로 등온곡선을 구한 후 이를 뒈비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.
- <61> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- <62> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 25.7nm를 나타내었다.
- <63> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 이었다.
- <64> 실시예 7
- <65> 상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 480도에서 8시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠판과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분

압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 480 도에서 2 시간 반응를 행하여 소정량의 (555 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

<66> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절을 행여하 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간 거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET) 법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

<67> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

<68> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 12.9nm를 나타내었으며, 섬경이 매우 균일한 것을 알 수 있었다.

<69> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 이었다.

<70> 실시예 8

<71> 상기 실시예 1과 같은 방법으로 암모니움 몰리브테이트(일본 와코사제 시약 1급)을 사용하여 제조한 니켈/몰리브덴 중량비 4/1의 합금 카본블랙 담지 측매를 이용하여, 섬유상 나노탄소 제조용 측매 117mg(금속함량 5%)을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 측매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적

%)을 흘리면서 480 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 측매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 반응를 행하여 소정량의 (845 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

<72> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90° 까지의 회절을 행여하 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간 거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET) 법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

<73> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

<74> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 40.3nm를 나타내었다.

<75> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 이었다.

<76> 실시예 9

<77> 상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1 의 합금 카본블랙 담지 측매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 측매 115mg(금속함량 5%)을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 측매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 측매 상에 에칠렌 가

스 200sccm (수소분압 0 체적%)를 흘리면서 섭씨 480 도에서 2 시간 반응를 행하여 소정량의 (430 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

<78> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90° 까지의 회절을 행여하 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진홍회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간 거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET) 법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

<79> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각방면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각방면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

<80> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 44.2 nm를 나타내었다.

<81> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 이었다.

<82> 실시예 10

<83> 섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 실시예 1의 방법으로 제조한 철과 니켈(철/니켈 중량비 3/2)의 합금 카본블랙 담지 측매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 측매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철(試 1

級, Iron(III) nitrate nonahydrate  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 404.00$  (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 22.0 과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290.79$ (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 9.9g을 중류수 200ml첨가하여 용해시킨 후, 미쓰비시 화학사제 카본블랙(MS No. 3050) 80g 을 첨가하여 30 분간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 카본블랙과 질산철 및 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기(Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨 80 도에서 40 토르 (Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 카본블랙을 제조하였다. 제조한 철-니켈 화합물을 로내에 그대로 둔 채 30 분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소 분압 : 20%) 480 도에서 1 시간 환원처리를 행하여 철과 니켈의 합금으로 된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 2 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm 을 흘리면서 30분간 수동화 (표면산화) 처리하였다.

:84> 상기 제조한 촉매 116mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소 분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 480 도에서 2 시간 반응를 행하여 소정량의 (468 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

:85> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK  $\alpha$  線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5° 에서 90° 까지의 회절을 행여하 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타

니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간 거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET) 법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

- <86> 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축을 중심으로 양방향의 경사를 둔 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(깃털 구조, Feather structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 전혀 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- <87> 섬유경의 측정은 320 만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500 개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 33.4 nm를 나타내어 23~33 nm 사이에 75% 이상이 분포하고 있는 극세 섬유상 나노 탄소임을 알 수 이었다. 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 이었다.
- <88> 비교예 1
- <89> 철과 니켈(철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試 1 級, Iron(III) nitrate nonahydrate  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  = 404.00 (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 29.0 과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  = 290.79 (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 5.0g 을 증류수 200ml 첨가하여 용해시킨 후, 침전이 형성될 때까지 암모니움하이드로-카보네이트 (시약 1 급, Ammonium hydrocarbonate; NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, Junsei 사제)를 첨가시켰다. 제조한 철-니켈의 카보네이트를 여과지에 여과한 후 더운 증류수로 2회, 에탄올로 1회 세척하

여 여분의 암모니움하이드로카보네이트를 제거한 후 진공건조기에서 섭씨 80 도를 유지하며 8 시간 건조하였다. 건조한 침전물을 석영제의 보트(길이x폭 x 깊이=10x2.5x1.5 / mm(外面值) )에 장착한 후 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100cc/min 흘리면서 섭씨 400 도에서 5 시간 산화처리하여 철-니켈의 산화물을 제조하였다. 철-니켈 산화물을 로내에 그대로 둔 채 30 분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소분압 :20% )500도에서 20시간 환원처리를 행하여 철과 니켈의 합금으로 된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 5 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm을 흘리면서 30분간 수동화(표면산화) 처리하였다.

- <90> 상기 제조한 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소 분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 540도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠판과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 540 도에서 1 시간 반응를 행하여 소정량의 (1410 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- <91> 제조한 섬유상 나노탄소는 질소 비이티(N<sub>2</sub> BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.
- <92> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경 (Jeol, JSM 6403F) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 200CX)의 관찰을 행하여 촬영한 사진을 그림 3 및 그림 4 에 나타내었다. 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 전혀 다른 구조를 지니고 있었다.

93> 섬유경의 측정은 320 만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500 개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 140.3 nm 를 나타내었다. 특히 섬유경이 300nm를 넘는 섬유도 상당량 분포하고 있음을 알 수 있었다.

94> 비교예 2

95> 상기 비교예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠판과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨 430도에서 2 시간 반응를 행하여 소정량의 (3620 mg)의 나노탄소를 제조하였으나 섬유상 나노탄소는 거의 생성되지 않았다.

96> 비교예 3

97> 상기 비교예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠판과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨 600도에서 1시간 반응를 행하여 소정량의 (1620mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

98> 제조한 섬유상 나노탄소를 질소 비이티(N<sub>2</sub> BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

- > 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
  - > 제조한 섬유의 섬유경은 평균 164.4nm 를 나타내었다. 특히, 섬유경이 300nm 이상의 섬유도 상당량 존재함을 알 수 있었다.
- 1> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 10 이상임을 알 수 이었다.
- 2> 비교예 4
- 3> 상기 비교예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분 압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨 680도에서 1시간 반응를 행하여 소정량의 (330 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- .04> 제조 시 에틸렌 가스의 분해에 의하여 제조한 섬유상 나노탄소의 상부에 상당량의 비결정성 열분해 탄소가 생성되었음을 알 수 있었으며, 석영관의 주위가 에틸렌 가스의 분해로 형성된 비교적 고분자량의 탄화수소에 의해 노란색으로 오염됨이 확인되었다.
- 105> 제조한 섬유상 나노탄소를 질소 비이티(N<sub>2</sub> BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

- > 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- > 제조한 섬유의 섬유경은 평균 130.8nm 를 나타내었다. 특히, 섬유경이 300nm이상의 섬유도 상당량 존재함을 알 수 있었다.
- > 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 10 이상임을 알 수 이었다.
- > 비교예 5
- > 실시예 1 의 촉매제조 방법으로 제조한 철-니켈 합금 촉매(철/니켈의 중량비 8/2)를 사용하여 촉매 115mg을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소 분압 20체적 %)을 흘리면서 600도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매상에 에칠판과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 20 체적%)를 흘리면서 섭씨 600 도에서 2 시간 반응를 행하여 소정량의 (1820 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- > 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축을 중심으로 양방향의 경사를 둔 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(깃털 구조, Feather structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 전혀 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- > 제조한 섬유의 섬유경은 평균 150.6nm 를 나타내었다. 특히, 섬유경이 300nm이상의 섬유도 상당량 존재함을 알 수 있었다.
- > 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 10 이상임을 알 수 이었다.와는 전혀 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

표 1

	엑스선 회절 성질		N2 BET 표면적 (m <sup>2</sup> /g)	섬유경 (nm)
	d002 (nm)	Lc(002) (nm)		
실시예 1	0.3423	2.4	262	22.5
실시예 2	0.3439	2.2	270	22.4
실시예 3	0.3522	1.8	314	15.7
실시예 4	0.3537	1.7	335	12.6
실시예 5	0.3543	1.7	390	8.6
실시예 6	0.3414	2.6	180	25.7
실시예 7	0.3430	2.1	244	12.9
실시예 8	0.3402	3.2	156	40.3
실시예 9	0.3430	4.2	127	44.2
실시예 10	0.3445	3.2	180	33.0
비교예 1	0.3414	5.2	94	140.3
비교예 2	-	-	-	-
비교예 3	0.3456	4.8	140	164.4
비교예 4	0.3461	5.6	122	130.8
비교예 5	0.3391	12.2	80.3	150.6

## 【발명의 효과】

115> 이상의 설명과 같이, 본 발명에 의해 현재까지 제조가 극히 난이한 것으로 알려진 섬유 직경이 5~50 나노미터의 연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 나노탄소 및 그제조가 가능하며,

0063640

출력 일자: 2003/10/25

제조한 섬유상 나노탄소는 극세의 나노 탄소로서 첨가량에 따라 투명성/불투명성 잉크, 필름, 복합재, 전자파 차폐재 등의 응용이 가능하며, 나아가서 연료전지, 일반 유기화학반응용의 촉매 담체, 수소, 메탄의 저장재 및 분리재, DeNOx, DeSOx의 재료로도 사용이 가능하다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

일방향 또는 양방향으로 성장하는 중심축을 지닌 탄소의 육각망면 및 그 적층구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 섬유상 탄소에 있어, 탄소의 함유량이 95중량% 이상, (2) 섬유경이 3.5~79.0 nm, (3) 에스펙트비(섬유길이/섬유경)가 20이상 (3) 섬유의 내부에 탄소나노튜브와 같은 연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 탄소, (4) 섬유를 구성하는 탄소육각망면(Carbon hexagonal plane)의 배향이 섬유축 방향에 대하여 직각 또는 5~65도를 유지하는 섬유상 탄소의 제조법

**【청구항 2】**

청구항 1의 섬유상 나노탄소의 제조과정에서, 니켈(Ni)을 주반응 촉매로, 철(Fe), 몰리브덴(Mo)을 분산용 금속로 사용하여 제조한 니켈의 합금을, 표 1에 표시한 비이티법(BET)으로 측정한 비표면적 100m<sup>2</sup>/g 이하, 단위 입자의 크기 20~60 나노미터, 총산소함유량 10 중량% 이상을 지닌 카본블랙을 담체로 사용하여 금속중량이 카본블랙의 중량에 대하여 0.1~60 중량%로 니켈과 철의 합금 또는 니켈과 몰리브덴 합금화합물이 카본블랙에 담지하여 형성된 섬유상 탄소 제조용 금속 담지 촉매를 제조하는 방법.

**【청구항 3】**

청구항 1및 2의 섬유상 나노탄소의 제조법으로서, 청구항2의 촉매를 제조촉매로 사용하여 수평 및 수직의 로를 이용하여 제조한 금속 담지 카본블랙 촉매를 일정량 사용하여, 에칠렌, 아세칠렌, 프로판 등의 탄소수가 2개에서 6개 함유된 포화 또는 불포화탄화수소와 수

소의 혼합가스를 촉매 1 밀리 그램 당 0.5~ 30 sccm (분당 도입되는 cc 량) 을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 청구항 1 의 섬유상 나노탄소를 제조하는 방법.

#### 【청구항 4】

청구항 1의 섬유상 나노탄소의 제조 시 탄화수소 및 수소의 혼합가스에서 수소의 분압은 0~80 체적 %의 혼합가스를 사용하여 열처리 온도는 섭씨 300 도에서 499도의 범위에서 2분에서 12시간 열처리하여 섬유상 나노탄소를 제조하는 방법.

#### 【청구항 5】

청구항 3 의 촉매의 제조법에서 금속의 합금의 종류 및 비율이, 니켈과 철의 경우는 니켈 /철의 중량비로 0.1 / 0.9 ~ 0.95 / 0.05의 합금이, 니켈과 코발트의 경우는 니켈 /코발트의 중량비로 0.05 / 0.95 ~ 0.95 / 0.05 의 물질이, 니켈과 몰리브덴의 경우는 니켈 / 몰리브덴의 중량비로 0.1 / 0.9 ~0.9 / 0.1 의 물질을 사용하는 방법.

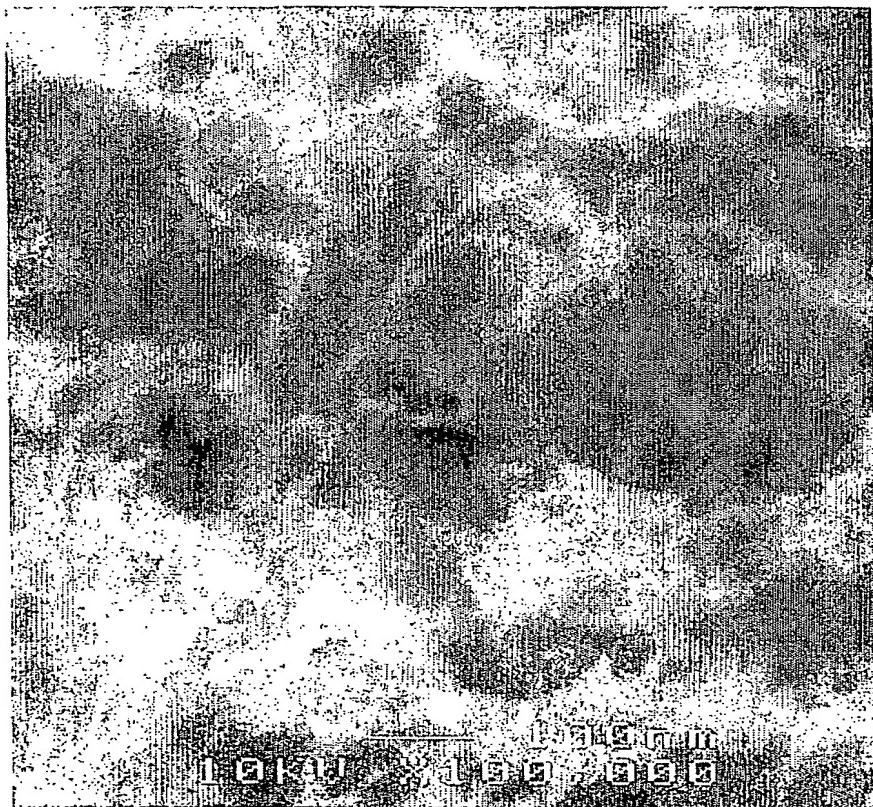
0063640

출력 일자: 2003/10/25

【도면】

【도 1】

실시에 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해주사형전자현미경 사진



【도 2】

실시에 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해투과형전자현미경 사진

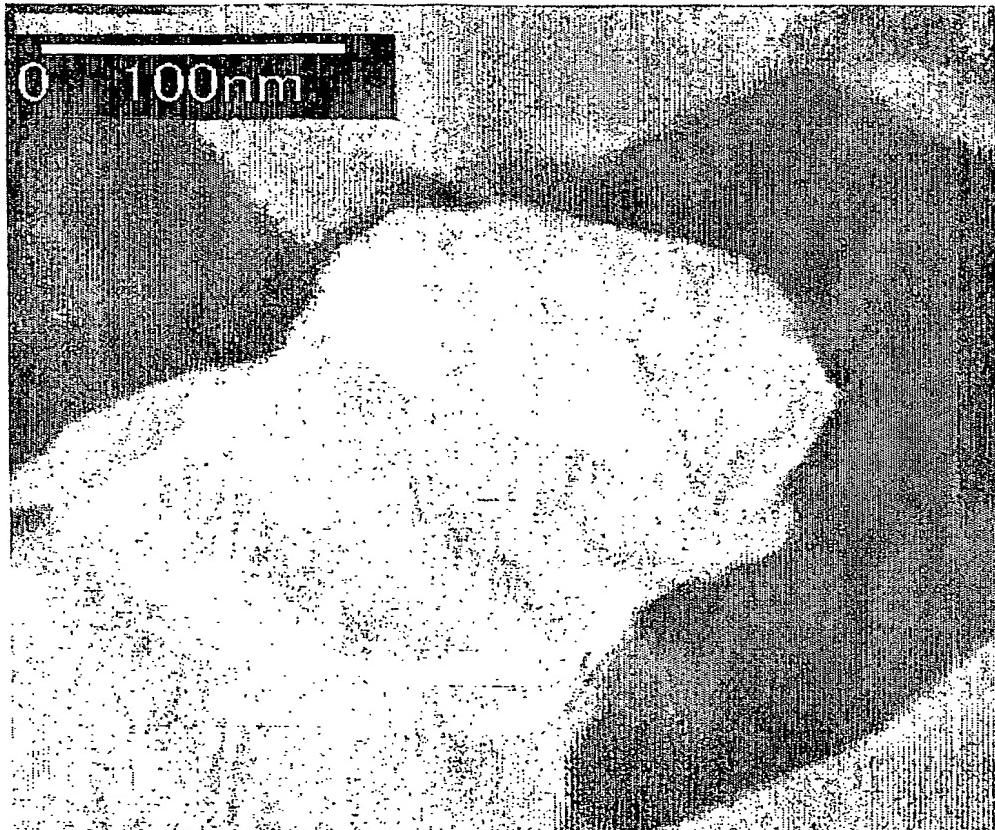


0063640

출력 일자: 2003/10/25

【도 3】

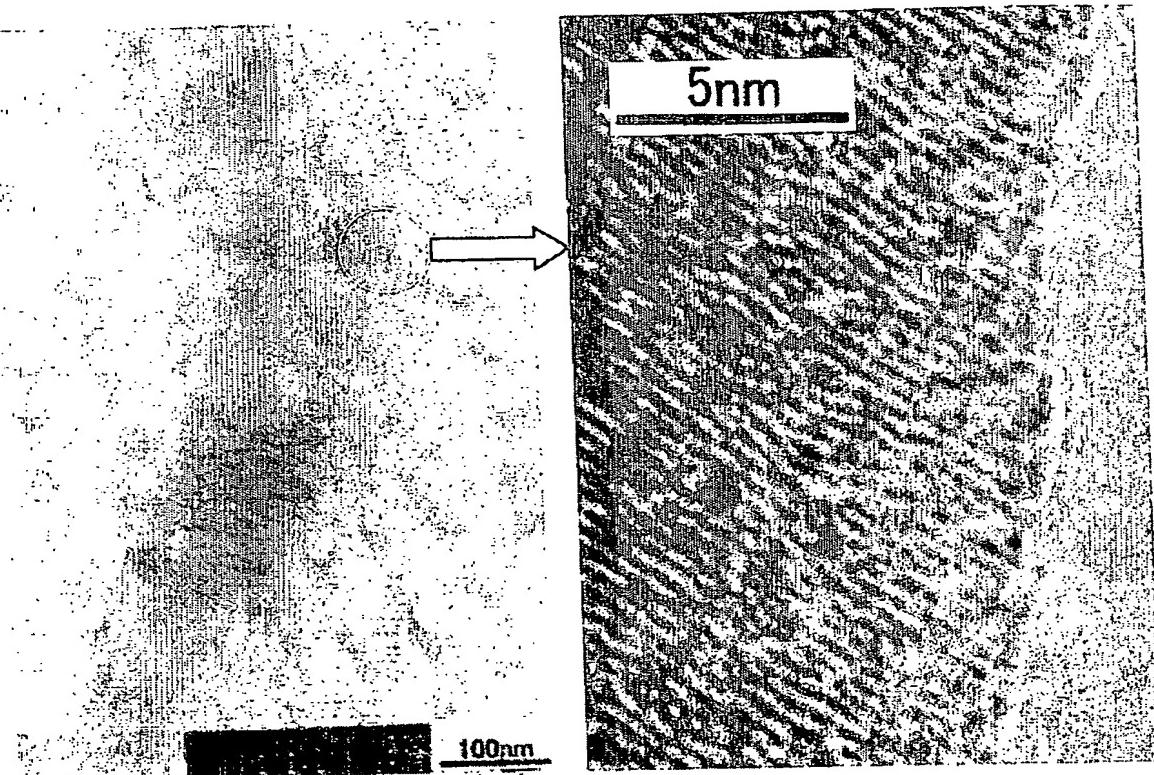
비교예 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해주사형전자현미경 사진



BEST AVAILABLE COPY

## 【도 4】

비교예 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해투파형전자현미경 사진



BEST AVAILABLE COPY